

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbtdqk.2020.0080

郭永丽,全洗强,王奇岗,等. 大武岩溶水源地地下水水化学特征及其影响因素[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2020, 18(4): 130-140. GUO Y L, QUAN X Q, WANG Q G, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater and its influencing factors in Dawu karst water source[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2020, 18(4): 130-140. (in Chinese)

大武岩溶水源地地下水水化学特征及其影响因素

郭永丽^{1,3}, 全洗强^{1,3}, 王奇岗^{1,2}, 章程^{1,3}, 吴庆^{1,3}

(1. 中国地质科学院 岩溶地质研究所 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;
2. 西南大学 地理科学学院, 重庆 400715; 3. 联合国教科文组织 国际岩溶研究中心, 广西 桂林 541004)

摘要:选取北方典型岩溶裂隙含水系统,利用水文地球化学方法和统计学方法分析其地下水水化学特征及其影响因素,结果表明:沿着地下水主径流路径,地下水水化学类型种类逐年增加,除水岩作用外影响水化学类型的 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 多来源生活污水、工业废水和生活垃圾,且地下水中挥发性有机污染物的检出及 NO_3^- 、VOCs 时空输入的多变性,表明区内地下水水化学持续受到人类活动的影响;利用比例系数法和因子分析法等获知影响地下水水化学的主要过程为水岩相互作用、阳离子交替吸附作用及溶滤作用,综合分析水化学类型和聚类分析可解译出监测点接收的物质组分及来源、地下水水化学动态变化过程及影响因素。

关键词:水文地球化学方法;统计学方法;地下水水化学特征;影响因素

中图分类号:TV11;P641 文献标志码:A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Hydrochemical characteristics of groundwater and its influencing factors in Dawu karst water source

GUO Yongli^{1,3}, QUAN Xiqiang^{1,3}, WANG Qigang^{1,2}, ZHANG Cheng^{1,3}, WU Qing^{1,3}

(1. Institute of Karst Geology, CAGS /Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR and GZAR, Guilin 541004, China; 2. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;
3. International Research Center on Karst, UNESCO, Guilin 541004, China)

Abstract: Karst aquifer medium is usually inhomogeneous, and hydrogeological parameters are hard to obtain. Using a multivariate statistical method, graphic method, ions ratio method combined with karst hydrogeological conditions is an important tool to study hydrogeochemical evolution and its influencing factors. A typical karst water source in north China was selected to examine its hydrochemical characteristics and its influencing factors using hydrogeochemical technologies and statistical methods. The results showed that, along the groundwater flow path, the types of hydrochemistry were increasing year by year, in addition to the role of water and rock, Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ and SO_4^{2-} multi-source domestic sewage, industrial wastewater and domestic garbage affect the hydrochemistry types, the detection of volatile organic compounds (VOCs) and the different recharging features of NO_3^- , VOCs spatiotemporal indicated that the groundwater hydrochemistry is continuously affected by anthropogenic activities; the main processes influencing groundwater environment in the study area were water-rock interaction, cation exchange and adsorption, lixiviation, and human activities, which can be interpreted by ion ratio, correlation analysis, factor analysis and wastewater sources of groundwater sampling points, dynamic variation processes of groundwater chemistries and their influen-

收稿日期:2019-03-29 修回日期:2019-08-30 网络出版时间:2019-10-31

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20191031.1138.002.html>

基金项目:国家自然科学基金(41702277); UNESCO/IUGS项目(IGCP 661); 桂东北岩溶系统基础地质调查项目(DD20190022); 广西自然科学基金(2017GXNSFFA198006); 中国地质科学院基本科研业务费(JYYWF20182002)

作者简介:郭永丽(1989—),女,河南太康人,助理研究员,主要从事岩溶水文地质研究。E-mail: gylguo@karst.ac.cn, ylguo89@163.com

cing factors.

Key words: hydrogeochemical technology; statistical method; groundwater chemistries' characteristic; influencing factor

岩溶区地下水可为全球约 1/4 的人口提供水源^[1],岩溶地下水资源不仅是我国北方岩溶区的供水水源地,也是我国西南岩溶区重要的应急水源。岩溶含水系统具有高度的敏感性和脆弱性^[2],其地表潜在污染源多是由人类活动引起的^[3-4]。岩溶区砍伐天然植被、农业灌溉与排水,以及伴随工业和城市发展形成大面积不透水面,可显著增加地表径流量^[5-6],影响岩溶水的补给量;农业活动中化肥和农药的使用,以及工业和城市发展产生的大气污染物、废水和固体废物等,经脚洞、落水洞、竖井等补给岩溶水,影响岩溶水水质^[7-8],导致岩溶区地下水环境退化。

由于岩溶含水介质的不均匀性(尤其中国西南岩溶区),岩溶含水系统的水文地质参数不易确定,因此岩溶含水系统的水流模型和溶质运移模型的建立较困难。基于地下水水化学(天然示踪剂)结合水文地质结构可获悉岩溶含水系统的水流及水化学时空变化特征,其分析和预测功能并不亚于地下水数值模型^[9]。利用多元统计方法、图解法、离子比例法并结合岩溶水文地质特征揭示水化学类型及水化学组分的形成演化过程,成为地下水水化学特征及影响因素研究的重要工具^[10-11]。

文中选取中国北方一特大型岩溶裂隙水水源地

开展研究,自 20 世纪 80 年代以来,很多水文地质学者在该区开展了地下水水量、地下水水位动态变化及其影响因素和地下水水质与地下水污染方面的研究^[12-22],并未开展区内地下水水化学特征的时空变化过程及影响因素的相关研究。文中针对区内地下水水化学动态变化及其影响过程进行深入探索,识别人类活动干预下岩溶水化学演化过程的主控因素,从而实现岩溶水资源可持续开发利用的目的。

1 研究区概况

大武水源地面积约 145.9 km²,区内有 3 个富水段,分别在 DW、XD、NQ 附近^[12](图 1),其中 I-I'和 II-II'是区内地下水流的主要径流路径,图 2 是 I-I'和 II-II'水文地质图剖面。区内地势南高北低,南部低山丘陵区出露的地层为奥陶系石灰岩,北部为第三系、第四系松散岩类覆盖的山前倾斜平原,基岩埋深向北逐渐增大。

该水源地为一独立的水文地质单元,区内的主要水文地质边界由主要断裂构成,东部为压性且阻水的 ZH 地堑,近南北向为导水的 JL 断层,南部为整体上为导水的 WZ 断层^[22](图 1),北部埋藏深岩溶发育差的基岩构成阻水边界^[20]。

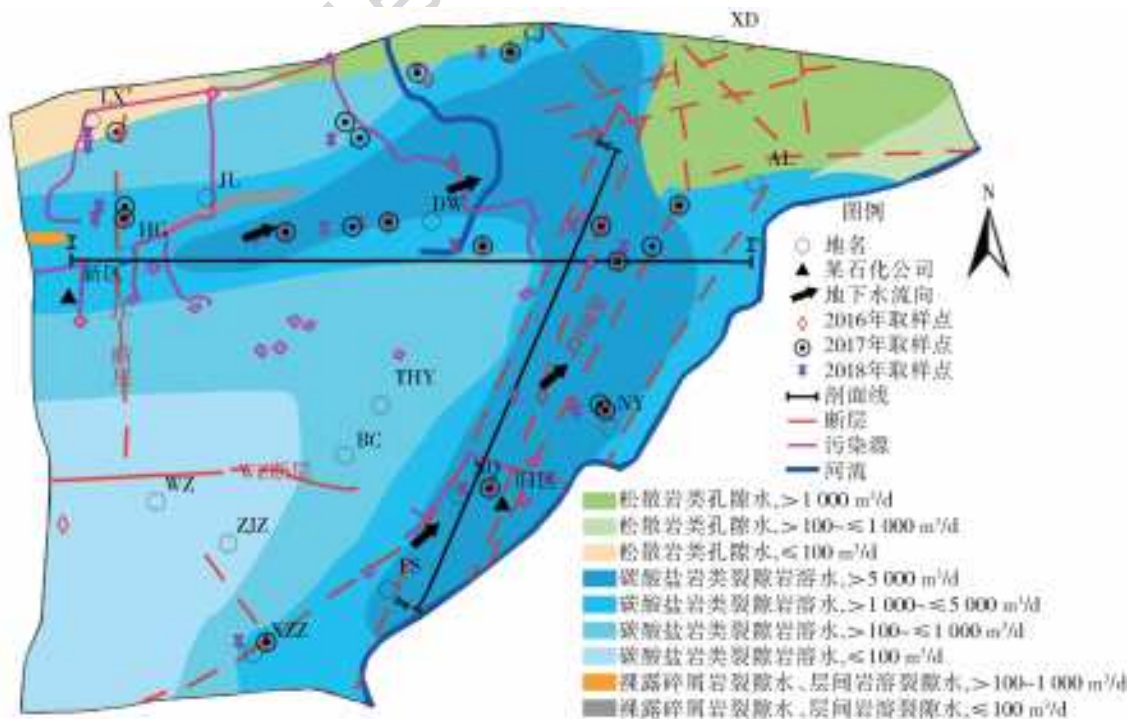


图 1 研究区水文地质简图及取样点分布

Fig. 1 The hydrogeology map and sampling points of the study area

研究区主要由上下两个主要的含水岩组构成(图 2):上部为分布在 ZH 冲积扇及山前倾斜平原区的第四系松散岩类孔隙含水岩组,主要是河流搬运堆积的松散岩类;下部为隐伏埋藏于松散岩类孔隙含水岩组之下的奥陶系中统碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组(西南低山丘陵地带为裸露区),主要为含泥质白云岩及角砾状泥灰岩和中厚灰色石灰岩及豹皮状

石灰岩^[17];后者是本次研究的重点,其主要集水和贮水空间为沿断层、节理、层面裂隙等原有裂隙溶蚀加宽的溶蚀裂隙网络^[22]。该水源地岩溶含水层补给来源有上游地下水的侧向径流补给、大气降水经孔隙含水层的入渗补给和地表水的渗漏补给;排泄方式有人工开采、北部邻区排泄和地表径流排泄^[20]。

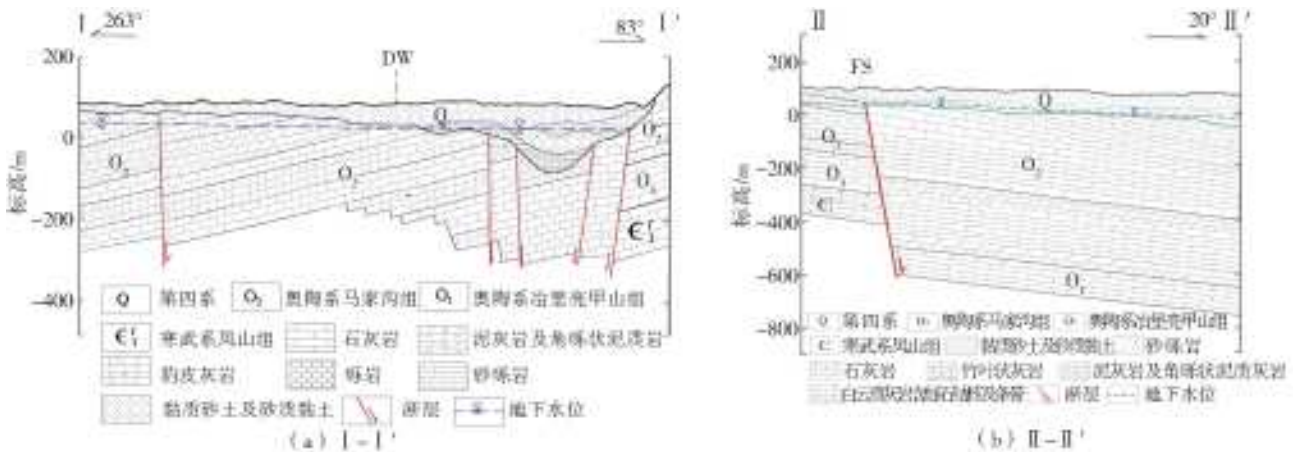


图 2 I-I'和 II-II'水文地质剖面

Fig. 2 Hydrogeological map of I-I' and II-II'

结合以往(1980 年以来)水质监测数据和已有的研究成果,该水源地地下水中典型无机和有机污染物分别为硝酸盐和石油类有机污染物^[16-17,19-21];区内硝酸盐污染来源生活污水、生活垃圾等^[19];石油类污染源主要位于石化厂区及其周边区域,整体上可以概化为点状的排污渗坑、线状的排污渠及面状的石化厂区/污染的包气带^[16-17,20-21](图 1)。

2 数据来源和研究方法

区内取样点处第四系厚度范围为 20~60 m,地下水采样点的取水范围为 80~200 m,属于下伏岩溶含水层;取样点主要集中在两条主径流路径上及富水区内,其空间分布详见图 1。所用数据来源于 2016—2018 年采集的共 55 组岩溶地下水样品;阴阳离子采样瓶为 50 mL 聚乙烯瓶,挥发性有机物采样瓶为 40 mL 棕色玻璃瓶。野外现场测定 EC、Eh 水化学参数和滴定 HCO_3^- 质量浓度值,所有样品的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和有机挥发性组分(volatile organic compounds, VOCs)在中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶地质与资源环境测试中心测试。

利用舒卡列夫方法分析地下水水化学类型。选取地下水中的主要阴阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)、主要理化指标(Eh、EC)以及典型无机污染物(NO_3^-)^[15-16,18]和有机污

染物(总挥发性有机物, VOCs^[16-17,20-21]),基于 GIS 空间分析平台和 SPSS 软件利用因子分析功能提取复杂数据群体中的有用信息,识别地下水水化学场的主控因子。基于 Excel 平台和离子比例法结合水源地岩溶特征识别水化学溶解组分的来源,利用 SPSS 统计软件中的聚类分析功能和 GIS 平台呈现地下水水化学特征的空间分布规律。最后,综合水化学方法和多元统计方法全面认识地下水水化学特征及其影响因素和程度,为岩溶水的合理开发和利用提供科学依据。

3 分析与讨论

3.1 2016—2018 年地下水水化学类型及影响因素

该水源地主要含水层为 O_2^4 厚层石灰岩, O_2^5 泥质白云质灰岩,地下水的 pH 值为 6.73~7.81,岩溶水化学成分均以 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 占主导地位;20 世纪 70 年代未受到外界环境影响的水质类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 或 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型^[13];20 世纪 80 年代中期以来,随着区内石化厂区的建立及地下水的大量开采^[13],区内地下水天然水化学场受到强烈的人类活动影响,从 2016—2018 年水化学类型来看,水化学类型多呈 $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Mg}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ 、 $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca}$ 、 Cl-Ca 型等(图 3 和表 1)。

值得注意的是:2016年D11水化学类型为HCO₃-Ca型,VOCs质量浓度为424.39 μg/L,NO₃⁻质量浓度为2.27 mg/L;2017年D21水化学类型为HCO₃-Ca型,VOCs质量浓度为117.29 μg/L,NO₃⁻质量浓度为173.44 mg/L;2018年D13水化学类型为HCO₃-Ca-Mg型,VOCs质量浓度为12.68 μg/L,NO₃⁻质量浓度为32.37 mg/L等见表

1。持续的监测结果显示即使一些监测点的水化学类型与背景条件下一样,但仍具有较高的特征污染物质量浓度值,表明单一的水化学类型分析不能全面评判水质状况及水环境特征。地层、水文、地层构造及人类活动等因素持续影响着区内的地下水环境状况并呈现一定的复杂性(图3),区内水化学类型种类及空间分布不断变化。

表1 2016—2018年监测点水化学类型及NO₃⁻和VOCs质量浓度统计

Tab.1 The statistical table of groundwater hydrochemistry types, mass concentrations of NO₃⁻ and VOCs of sampling points from 2016 to 2018

编号	水化学类型			NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)			VOCs/(μg·L ⁻¹)		
	2016年	2017年	2018年	2016年	2017年	2018年	2016年	2017年	2018年
D1	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	—	—	47.37	—	—	1.96	—	—
D2	HCO ₃ -Cl-SO ₄ -Ca	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	15.33	78.20	47.69	0.41	2.24	0
D3	HCO ₃ -Cl-Ca	—	—	49.11	—	—	8.80	—	—
D4	HCO ₃ -Cl-SO ₄ -Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	115.57	159.01	58.74	1.91	1.70	0.74
D5	HCO ₃ -Cl-SO ₄ -Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	Cl-Ca	62.08	328.65	51.64	11.72	17.85	16.40
D6	HCO ₃ -Ca	—	—	35.60	—	—	4.91	—	—
D7	HCO ₃ -Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Ca	36.19	191.19	30.62	6.71	7.89	4.70
D8	HCO ₃ -Ca	—	—	32.28	—	—	3.00	—	—
D9	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	—	51.75	58.42	—	3.68	4.65	—
D10	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	54.67	84.72	68.52	3.25	3.67	1.89
D11	HCO ₃ -Ca	—	—	2.27	—	—	424.39	—	—
D12	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	51.44	152.94	68.80	1.63	1.40	0
D13	HCO ₃ -Cl-Ca	—	HCO ₃ -Ca-Mg	20.22	—	32.37	36.29	—	12.68
D14	HCO ₃ -Ca	HCO ₃ -Ca-Na	HCO ₃ -Cl-Ca	21.83	96.09	61.09	53.43	44.98	20.42
D15	HCO ₃ -Ca	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	35.24	255.76	40.96	1.56	1.43	1.30
D16	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	46.55	111.42	59.71	0.49	0.21	0
D17	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	—	—	67.19	—	—	0.45	—	—
D18	—	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	—	137.46	70.90	—	7.35	0.47
D19	—	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	—	—	85.42	—	—	1.56	—
D20	—	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	—	356.15	49.36	—	12.16	8.22
D21	—	HCO ₃ -Ca	SO ₄ -Cl-Ca	—	117.29	43.69	—	173.44	65.17
D22	—	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Ca	—	89.80	35.31	—	60.99	3.50
D23	—	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Ca	—	89.62	45.33	—	74.50	5.16
D24	—	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	—	121.03	90.96	—	0.29	0.34
D25	—	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Cl-Ca	—	59.23	59.24	—	1 452.17	1 026.05
D26	—	HCO ₃ -Cl-Ca	HCO ₃ -Ca-Mg	—	55.15	30.67	—	10.32	7.66
D27	—	—	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	—	—	76.48	—	—	1.03

注:“—”表示未检测。

2016—2018年,DW富水段地下水水化学类型HCO₃-Ca→HCO₃-Cl-Ca→HCO₃-Ca,XD富水段地下水水化学类型HCO₃-Cl-Ca-Mg、HCO₃-Cl-SO₄-Ca、HCO₃-Cl-Ca→HCO₃-Cl-Ca-Mg、HCO₃-Cl-Ca→HCO₃-Ca-Mg、HCO₃-Cl-Ca、HCO₃-Ca、HCO₃-Cl-Ca-Mg,NQ富水段地下水水化学类型HCO₃-

Ca、HCO₃-Cl-Ca→HCO₃-Cl-Ca-Mg、HCO₃-Cl-Ca→HCO₃-Ca-Mg、HCO₃-Cl-Ca、HCO₃-SO₄-Ca-Mg,见图3。总体来讲,随着时间的推移,区内地下水水化学类型种类越来越多,水化学类型中增加的Cl⁻、Na⁺、SO₄²⁻多来源生活污水、工业废水和生活垃圾^[14,20-22],外源补给化学组分增加的趋势表明区内

地下水持续受到人类活动的影响。

地下水作为地球化学演化过程的重要载体,水-岩反应和水体中各物质的物理、化学、生物作用导致不同区域水化学特征的差异;地下水水化学类型在空间上的较大变化(图 3 和表 1),表明各监测点受到了不同来源物质和反应过程的影响。区内污染源主要集中在地下水径流路径上(图 1 和 2),区内降水集中在 6—8 月份,地表物质进入到地下水中与降水量相比滞时为 2 个月^[19],沿着主径流路径 I-I',由于 DW 富水区水量大,径流速度快,稀释作用强,2016 年 6 月和 2018 年 4 月地下水水化学类型流经此处时接近背景条件下的水化学类型,流经污染源

后其下游地下水水化学类型又变得复杂(图 1 至 3);主径流路径 II-II'上游主要为村庄,以农业为主,除受到地质背景的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外,2016 年 5 月和 2018 年 4 月地下水流经污染源区后,外源主要离子由 SO_4^{2-} 变为 Cl^- ,地下水中 Cl^- 的质量浓度与人口密度的大小及人类活动强度有一定的关系^[23],地下水水化学类型的空间变化可在一定程度上解晰土地利用类型及人类活动情况。受雨季降水携带大量地表物质入渗补给岩溶地下水及氯碱厂等污染源的影响,加上地质背景条件的控制,2017 年 9 月约 90% 的取样点的地下水水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Mg}$ 。

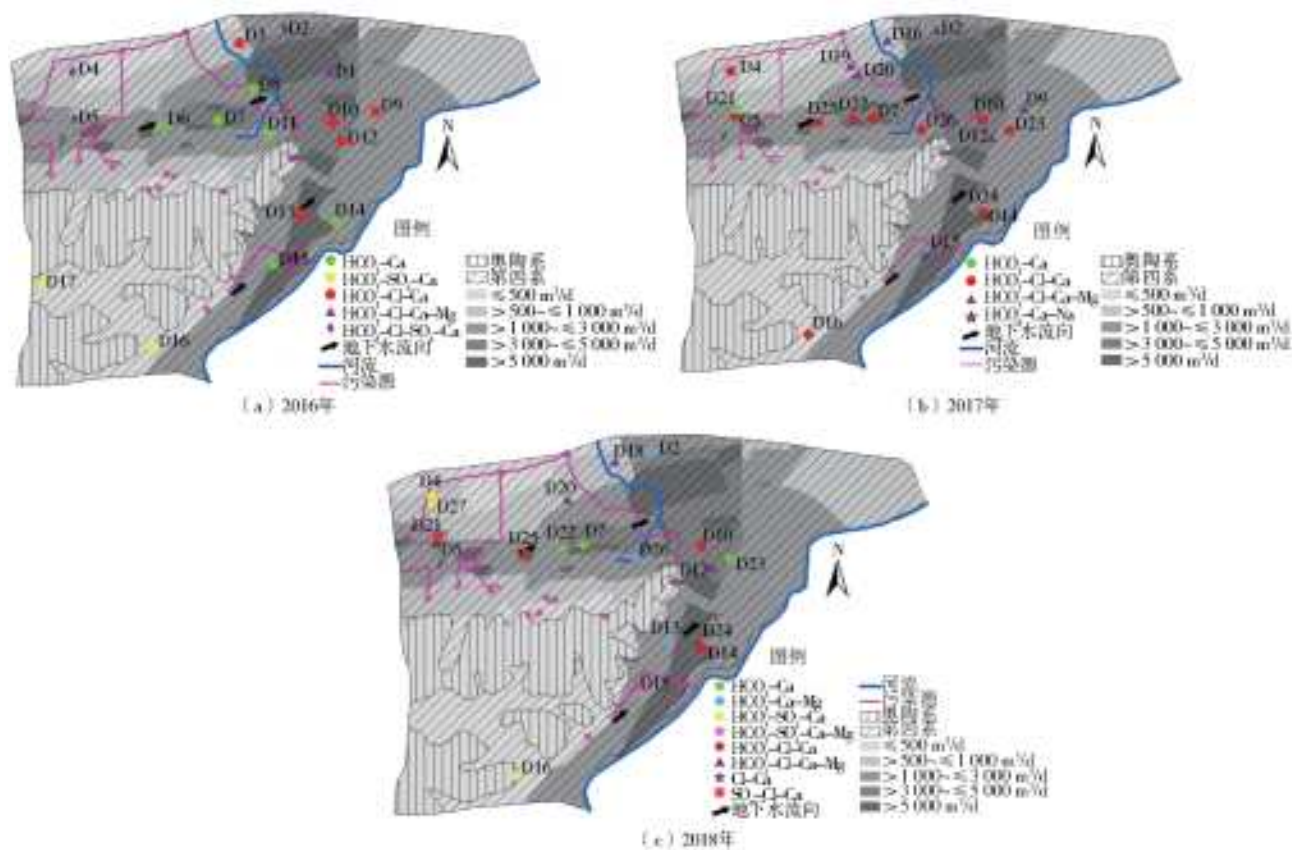


图 3 2016—2018 年地下水水化学类型空间分布

Fig. 3 The spatial distribution of groundwater hydrochemistry types from 2016 to 2018

3.2 离子比例系数分析

区内主要由两个含水岩组组成,上部为第四系松散岩类孔隙含水岩组,下部为奥陶系中统碳酸盐岩类裂隙岩溶含水岩组;岩溶含水层介质主要为灰岩和白云质灰岩。图 4(a)显示近有一半的点位于 1:1 直线的上下侧,说明地下水水化学形成来源于碳酸盐矿物的溶解和上覆第四系孔隙水的入渗补给。图 4(b)中样品均位于 1:1 线以上且近似呈直线,表明有污染物或其它水体的混入^[24]。

为了分析矿物溶解对岩溶水水化学组分的影响,假设地下水中的 SO_4^{2-} 均来源于石膏矿物的溶解,

“非石膏源钙”的量表示为 $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$;“非碳酸岩钙”表示为 $\text{Ca}^{2+}-0.33\text{HCO}_3^-$ ^[24-25]。图 4(c)中 1:2 和 1:4 关系线分别代表方解石、白云石的溶解平衡,由于有机污染物的生物降解作用消耗电子受体,可增加水体中 HCO_3^- 质量浓度。图 4(c)中大部分样品分布在 1:2 附近且位于 1:2 线以上位置,说明岩溶水中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于方解石的溶解,且有非矿物溶解的 Ca^{2+} 。图 4(d)显示所有监测点位于 1:1 线以上,表明岩溶地下水体中有非水岩作用来源的 Ca^{2+} ,高质量浓度的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 是受到大气降水、污染物及污染水体的入渗补给的影响^[26-27]。

3.3 因子分析

3.3.1 相关性分析

利用 SPSS 软件对区内 3 期共 55 个地下水样品进行因子分析获得水化学组分间的相关矩阵(表 2),区内地下水中 pH 值为 6.73~7.81, DIC 以 HCO_3^- 为主。在人类活动的影响下,区内岩溶地下水水化学类型主要由 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、

Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子决定(图 3 和表 1); EC 与各组分之间的相关性可反映地下水的成因^[28],除 K^+ 和 SO_4^{2-} 外,EC 与其他组分的相关系数均大于 0.60,其中与 Na^+ 和 Cl^- 相关性分别高达 0.95 和 0.83 (表 2),与其背景水化学组分相比(HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}),表明区内地下水水化学受到了强烈的人类活动的影响。

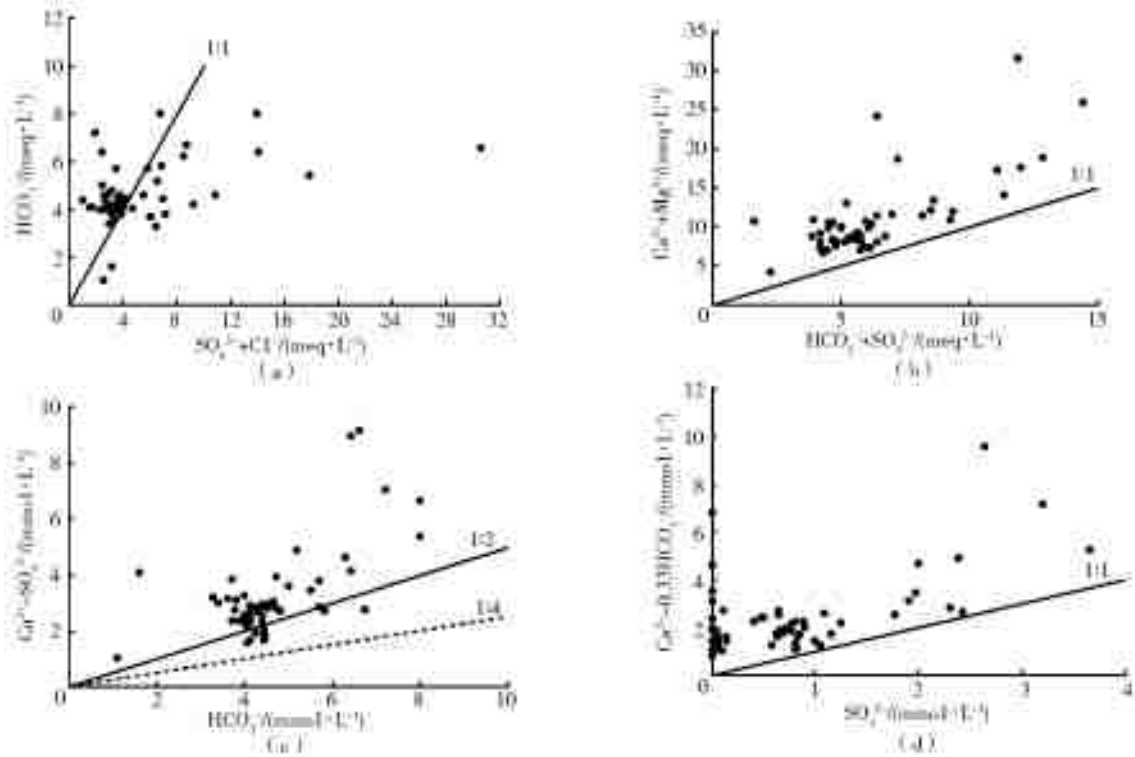


图 4 离子比值关系

Fig. 4 Relationship between the ratio of the selected ions

表 2 地下水水化学组分间的相关矩阵

Tab. 2 Correlation coefficients of hydrochemical compositions of groundwater

项目	VOCs	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	DIC	NO_3^-	Eh	EC
VOCs	1.00	-0.05	0.05	-0.01	0	0.05	-0.02	0.08	-0.09	-0.10	0.01
K^+		1.00	0.17	0.12	0	-0.13	0.21	0.08	-0.22	0.18	0.08
Na^+			1.00	0.88	0.90	0.75	0.49	0.58	0.22	-0.16	0.95
Ca^{2+}				1.00	0.94	0.75	0.59	0.73	0.16	-0.18	0.95
Mg^{2+}					1.00	0.83	0.49	0.67	0.21	-0.23	0.96
Cl^-						1.00	0.35	0.35	0.34	-0.17	0.83
SO_4^{2-}							1.00	0.45	-0.34	0.04	0.47
DIC								1.00	0.13	-0.34	0.65
NO_3^-									1.00	-0.33	0.27
Eh										1.00	-0.24
EC											1.00

地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 DIC 的相关系数分别为 0.73 和 0.67 (表 2), 且前者较大, 表明区内地下水中 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩的水岩相互作用, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 主要来源于方解石的溶解, 与离子比例分析结果一致。

地下水中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 的相关系数均大于 0.50, 且相关性依次增强 (表 2), 表明地下水中 Ca^{2+} 除来源于碳酸盐岩矿物的溶解外, 还来源于与含 Cl^- 污染物的入渗补给^[22-24], 与离子比例分析结果一致, 其中地下水中 SO_4^{2-} 也受到城市化

进程中工业废水的影响^[29]。

地下水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 具有较强的相关性(表 2),表明除了人类活动的影响,地下水流动过程中可能发生了岩盐、石膏、芒硝等矿物的溶解和脱白云石化作用^[24]。

地下水中 NO_3^- 多为人类活动的产物^[30], NO_3^- 与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的相关系数的绝对值最大(表 2),表明地下水受到含 NO_3^- 与 Cl^- 污染物入渗补给的影响; NO_3^- 和 SO_4^{2-} 同属于区内典型有机污染物微生物降解的电子受体,受到利用电子受体优先顺序的影响, $O_2 \rightarrow NO_3^- \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^-$ ^[31], NO_3^- 和 SO_4^{2-} 呈负相关关系。

3.3.2 主因子分析

主因子分析是一种将一些错综复杂的变量归结为几个综合因子的多元统计方法^[32],采用 R 型因子分析提取主要变量解释地下水水化学的主要影响因素及影响程度。区内地下水中多个水化学组分之间具有较大相关系数(表 2),水化学组分相关矩阵的 KMO 检验值为 0.679(>0.50), Bartlett 球型检验统计量的 Sig=0<0.01,表明可利用因子分析法研究地下水水化学特征及其影响因素。基于 SPSS 软件的因子分析功能,根据累计方差贡献率提取 5 个主因子,其累计贡献率高达 90.09%,可表征含水系统中 90.09%的地下水水化学信息量。将地下水水化学因子载荷矩阵方差旋转,获得各个主因子载荷分配更清晰的因子载荷矩阵(表 3);因子载荷是变量与公共因子的相关系数,绝对值越大越具有代表性。

表 3 地下水水化学指标方差极大旋转因子载荷矩阵

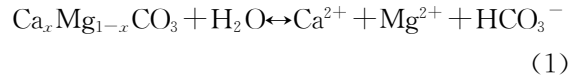
Tab.3 Rotated factor pattern of five extracted factors after varimax rotation

项目	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
EC	0.97	0	0.17	0	0
Mg ²⁺	0.96	0	0.17	0	0
Ca ²⁺	0.94	0.15	0.20	0	0
Na ⁺	0.94	0	0	0.16	0
Cl ⁻	0.89	-0.16	0	-0.20	0
NO ₃ ⁻	0.26	-0.85	0.21	-0.11	-0.11
SO ₄ ²⁻	0.52	0.73	0	0	0
Eh	0	0.22	-0.88	0.13	0
DIC	0.58	0.23	0.60	0.12	0
K ⁺	0	0.12	0	0.98	0
VOCs	0	0	0	0	0.99
贡献率/%	48.99	15.67	9.88	8.20	7.35
累积贡献率/%	48.99	64.66	74.54	82.74	90.09

3.3.2.1 主因子 F₁

第一主因子 F₁ 的方差贡献率为 48.99%,主要由 EC、Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺、Cl⁻ 构成。

区内岩溶含水层的岩性为灰岩和白云岩,且岩溶地下水中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 相关系数高达 0.94,岩溶地下水体中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 主要来源于碳酸盐的溶解



研究区含油污水中不仅含有大量的油类,生活污水和生活垃圾含有大量的 Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Cl⁻^[22-24]。发生渗漏后,污水与含钙镁质高的土层及灰岩包气带发生离子交换作用,将土层中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 交换出来,进而影响水体中的 EC 值,因此 EC、Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺、Cl⁻ 之间的相关系数都较高(表 2)。



综上,主因子 F₁ 表征的是水岩相互作用、阳离子交替吸附作用和溶滤作用,以及人类活动的影响。

3.3.2.2 主因子 F₂

第二主因子 F₂ 的方差贡献率为 15.67%,主要由 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 构成。

地下水中 NO₃⁻ 主要来源于人类活动中农业中氮肥的使用、生活污水、动物排泄物等^[33-34];地下水中 SO₄²⁻ 除了来源于大气降水外,也受到水岩相互作用、白云石化作用和工业废水的影响^[28]。

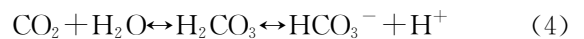
F₂ 主要表征的是人类活动对地下水中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的影响。

3.3.2.3 主因子 F₃

第三主因子 F₃ 的方差贡献率为 9.88%,主要由 Eh 和 DIC 构成。

有机物微生物降解过程和产物影响着水体中 Eh 和 DIC 值。Eh 表征的是水体氧化还原条件;地下水有机污染物越多,由于消耗了大量的电子受体,地下水环境趋于还原状态,Eh 值较低;相反地下水有机污染物越少,地下水环境趋于氧化状态,Eh 值较高。

区内地下水中 DIC(以 HCO₃⁻ 为主)质量浓度是评价 CO₂ 生成和发生生物降解作用的定性指标参数,有机污染物微生物降解作用会产生 CO₂,溶于水后使地下水中的 DIC 质量浓度增大。



DIC 的来源有水岩相互作用和有机污染物降解产物的溶解(方程(1)和(4)),地下水中 DIC 与 Ca²⁺、Mg²⁺ 的相关系数约为 0.70,而 DIC 和 VOCs 相关系数为 0.08,地下水中 HCO₃⁻ 主要来源于碳酸

盐岩的溶解,也受到有机物微生物降解作用的影响。

F_3 主要表征的是地下水体氧化还原特征和酸碱度,也可间接表征有机污染物的微生物降解情况。

3.3.2.4 主因子 F_4

第四主因子 F_4 的方差贡献率为 8.20%,主要由 K^+ 构成。

第四系孔隙含水岩组的岩性主要是 ZH 搬运堆积的松散岩类,砂土、黏土等的溶解可溶滤入渗到岩溶含水层中^[35];上覆第四系孔隙含水层是下伏岩溶含水层的补给来源之一,孔隙水、生活污水和生活垃圾的入渗补给以及盐效应等使得 K^+ 影响岩溶水的水化学特征^[22-24]。

3.3.2.5 主因子 F_5

第五主因子 F_5 的方差贡献率为 7.35%,主要由 VOCs 构成。

有机污染物的微生物降解作用会消耗区内的氧化性离子/电子受体,产生 CO_2 ,改变着区内地下水中的 pH、Eh、EC 等水化学参数和水岩作用过程的平衡状态,影响区内地下水水化学组分的空间分布。

虽然利用因子分析提取的 5 个主因子代表着 5 种不同的地下水水化学影响因素,但他们本身之间也具有联系,其中人类活动贯穿整个因子分析结果。

根据各因子的累计方差贡献率可知:地质背景仍是控制地下水水化学的主导因素,水岩相互作用、阳离子交替吸附作用及溶滤作用影响地下水水化学组分的程度最大;其次为人类活动的影响,直接影响着 F_2 和 F_5 因子的组分。

3.4 聚类分析

聚类分析是根据变量性质的亲疏、相似程度进行分类的方法^[11]。利用系统聚类法中的 Q 型聚类法,将不同类别的样品分离出来以研究地下水水化学特征的空间分布规律;基于 SPSS 软件利用离差平方和算法和欧式距离将 2016—2018 年地下水样品均分为 5 类(图 5),并统计不同类别水化学组分和参数的平均值(表 4)。2016—2018 年聚类分析结果既有各自的特点,也有相同点。2016—2018 年 Cluster 1~5 监测井的 EC 值随着 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的质量浓度的升高而增加,而 2016 年 Cluster 1~5 监测井 EC 值同样也随着 Cl^- 质量浓度的升高而增加;2016—2018 年 Cluster 3 监测井中 VOCs 值最大。2016—2018 年聚类分析结果结合地下水水化学类型时空分布特征,可解译出监测井物质组分特征及其来源,折射出相关的水文地球化学反应,可进一步获知地下水水化学特征及其影响因素。

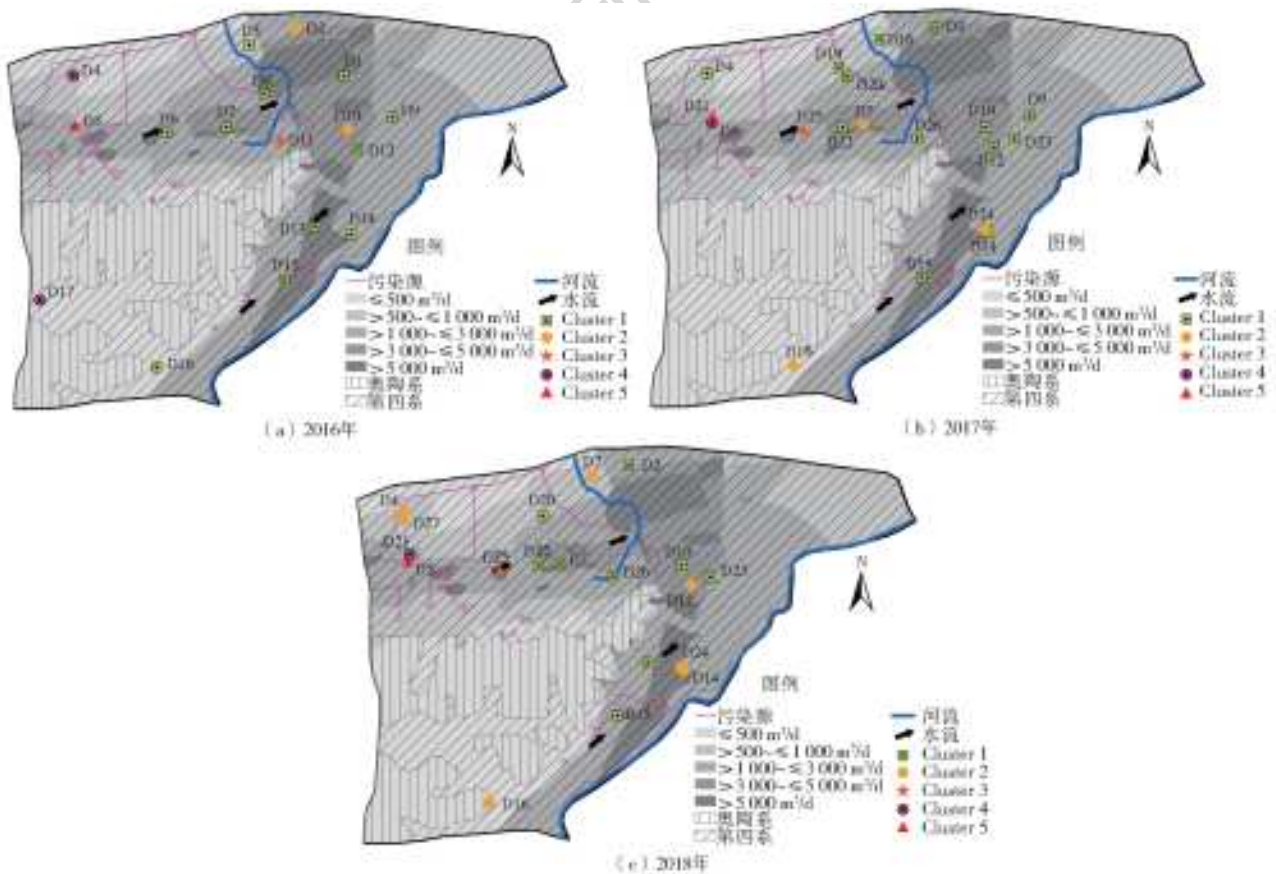


图 5 2016—2018 年水化学样品系统聚类空间分布

Fig. 5 Cluster spatial distribution of hydrochemical samples from 2016 to 2018

表 4 2016—2018 年聚类不同类别水化学参数平均质量浓度

Tab. 4 Average mass concentration of hydrochemical parameters in different categories of clusters in 2016—2018

年份	分类	VOCs/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	K ⁺ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na ⁺ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca ²⁺ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg ²⁺ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl ⁻ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO ₄ ²⁻ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DIC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO ₃ ⁻ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Eh mv	EC/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
2016	Cluster 1	11.13	2.04	26.38	140.71	28.48	67.81	75.68	250.10	38.87	248.73	852.82
	Cluster 2	1.83	2.85	24.66	108.39	19.21	63.14	51.65	155.55	35.00	329.00	521.50
	Cluster 3	424.39	2.30	27.47	178.36	33.38	77.22	61.13	347.70	2.27	73.00	900.00
	Cluster 4	1.18	2.89	55.87	287.44	36.17	114.84	209.82	436.15	91.38	128.00	1 585.00
	Cluster 5	11.72	1.22	117.65	394.48	73.38	266.81	306.16	488.00	62.08	105.00	2 380.00
2017	Cluster 1	17.46	1.46	27.49	121.94	27.90	110.86	4.40	275.53	130.67	128.50	918.77
	Cluster 2	2.80	2.02	58.85	172.02	35.22	184.16	3.50	213.57	141.21	135.43	1 364.67
	Cluster 3	1 452.17	1.48	19.37	108.99	24.88	112.11	0	292.90	59.23	136.60	778.00
	Cluster 4	17.85	0.77	119.30	358.07	74.12	496.67	0	390.53	328.65	123.90	2 870.00
	Cluster 5	173.44	4.80	97.76	281.74	54.12	68.92	0	439.34	117.29	141.90	2 176.00
2018	Cluster 1	5.01	1.53	21.19	114.24	25.75	65.60	84.31	255.31	42.31	153.55	796.18
	Cluster 2	3.29	1.93	42.34	164.26	36.16	138.90	141.88	291.12	69.53	150.81	1 231.00
	Cluster 3	1 026.05	0.98	78.76	201.10	40.70	245.39	188.54	283.31	59.24	170.00	1 544.00
	Cluster 4	65.17	4.99	98.00	283.93	55.30	374.05	350.60	336.06	43.69	183.70	2 067.00
	Cluster 5	16.40	0.86	151.80	471.20	96.64	898.35	252.84	402.50	51.64	155.20	3 540.00

2016 年, Cluster 1 水化学类型主要以 HCO₃-Ca 为主(图 3(a)和 5(a)), 位于区内径流路径的中游(图 3(a)), 富水性较好, 含水层的稀释作用及自净能力也较强; 下游水化学类型以 HCO₃-Cl-Ca(图 3(a)), 主要是地下水流经污染源区携带含氯废水造成的。Cluster 2 中 Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、DIC(2.55 mmol/L) 和 EC 值最低(图 5(a)和表 4), 而其水化学类型为 HCO₃-Cl-Ca 和 HCO₃-Cl-SO₄-Ca(图 3(a)), 表明 Cluster 2 中监测井为浅层非纯岩溶水, 易接收降水及其他水源的补给和外部环境的影响。Cluster 3 由 D11 自成一类(图 5(a)), 其 VOCs 值最高(表 4), 由于有机物微生物降解作用消耗电子受体降低水体的氧化性, 其 Eh 值也相应最低(表 4); 而 D11 水化学类型为 HCO₃-Ca(图 3(a)), 不能单独应用于评价水体环境状况。Cluster 4、5 的离子质量浓度和 EC 值均较高, Cluster 5 的最高且其 VOCs 值较 Cluster 4 高(图 5(a)和表 4), 水化学类型均为 HCO₃-Cl-SO₄-Ca(图 3(a)), 表明 Cluster 4、5 为纯岩溶水, 且 Cluster 5 受到外界环境干扰的强度较大。

2017 年, Cluster 1 水化学类型普遍为 HCO₃-Cl-Ca 和 HCO₃-Cl-Ca-Mg(图 3(b)和 5(b)), 表明区内地下水仍受到含氯废水的影响。Cluster 2 水化学类型为 HCO₃-Cl-Ca(图 3(b)和 5(b)), 与 Cluster 1 相比, Cluster 2 监测井的 VOCs 较低、EC 值较高、Cl⁻ 和 NO₃⁻ 较高(表 4)。Cluster 3 由 D25 自成一类, 水化学类型仍为 HCO₃-Cl-Ca(图 3(b)和 5(b)),

VOCs 值最高, 而 Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻ 和 EC 值最低(表 4)。Cluster 4、5 的监测点分别为 D5 和 D21(图 5(b)), 水化学类型分别为 HCO₃-Cl-Ca 和 HCO₃-Ca(图 3(b)), 二者监测组分中差别较大的有 VOCs、Cl⁻、NO₃⁻ 及 EC 值(表 4)。这表明: 二者接收不同的污染水源, 影响着水文地球化学反应, 进而改变水体中的相关水化学组分和参数; 二者监测点空间相距很近, 却接收不同的污染水源, 经历着不同的地下水水化学反应, 也揭示了岩溶裂隙含水系统强烈的非均质性。2017 年, Cluster 1~5 接收不同的污染水源, 在同水化学类型的情况下, 其水化学组分呈现不同的差异性。因此, 通过水化学类型和聚类分析可解译出污水水化学组分及其来源、相关的水文地球化学反应等等。

2018 年, Cluster 1 水化学类型多数为 HCO₃-Ca 和 HCO₃-Ca-Mg, 还有 HCO₃-Cl-Ca-Mg、HCO₃-SO₄-Ca-Mg、HCO₃-Cl-Ca(图 3(c)和 5(c)); Cluster 1 监测井普遍分布在富水性较好的区域, 其稀释作用、净化能力和循环速度均较强, 故其阴阳离子和 EC 值均最小(图 5(c)和表 4)。Cluster 2 水化学类型为 HCO₃-SO₄-Ca、HCO₃-Cl-Ca-Mg、HCO₃-Cl-Ca, Cluster 2 监测井空间分布零散(图 5(c)); 与 Cluster 1 相比, 整体上 Cluster 2 监测井阴阳离子和 EC 值较大(图 5(c)和表 4)。Cluster 3 同样由 D25 自成一类(图 5(c)), 水化学类型为 HCO₃-Cl-Ca(图 3(c)), 其 VOCs 值最大(表 4); 综合 2016—2018 年, Cluster 3 的

VOCs 值最大,位于主径流路径 I-I' 上、富水性较好和污染源区域内(图 5),且 VOCs 值并没有降低的趋势(表 4),表明区内地下水持续受到人类活动的影响。Cluster 4、5 与 2017 年相同,但二者互换了类别;Cluster 4、5 的水化学类型分别为 $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca}$ 和 Cl-Ca ,较 2017 年发生了较大变化,VOCs 值因其微生物降解作用而降低,其他阴阳离子普遍升高,表明仍有污水补给地下水中。

综合 2016—2018 年水化学类型、系统聚类的时空分布图及不同聚类类别水化学组分和参数平均值随时间变化的分析结果可知,监测点的水化学组分受到地下水本身的稀释和净化作用、污染地下水的混合径流及地表物质入渗补给的影响,与主因子分析结果一致。

4 结 论

(1)整体上来看:沿着地下水主径流路径,区内富水段地下水水化学类型种类逐年增加,且单一的水化学类型分析不能全面获悉水环境特征;由离子比例系数和相关性分析可知岩溶水中有非水岩作用来源的 Ca^{2+} ;与水环境背景相比,水化学类型增加的 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和非水岩作用的 Ca^{2+} 多来源于生活污水、工业废水和生活垃圾,且在流经污染源主径流路径上下游仍检测出有机污染物,以及 NO_3^- 和 VOCs 时空输入的多变性和持续性,表明区内地下水水化学持续受到人类活动的影响。

(2)基于因子分析方法提取的 5 个主因子可反映出 90.09% 的水化学信息量,控制地下水水化学的主要过程为水岩相互作用、阳离子交替吸附作用及溶滤作用;综合分析 2016—2018 年地下水水化学类型特征及影响因素、系统聚类结果的时空分布特征以及不同聚类类别的地下水水化学组分和参数平均值随着时间的变化特征,可解译出监测点接收的污水水化学组分及其来源等等,进而获悉地下水水化学动态变化过程及其主要影响因素。

参考文献:

[1] GHASEMIZADEH R,HELLWEGER F,BUTSCHER C,et al. Review,groundwater flow and transport modeling of karst aquifers,with particular reference to the north coast limestone aquifer system of Puerto Rico[J]. Hydrogeology Journal,2012,20(8):1441-1461. DOI:10.1007/s10040-012-0897-4.

[2] 袁道先,蒋勇军,沈立成,等.现代岩溶学[M].北京:科学出版社,2016.

[3] VAN-BEYNEN P E,VAN-BEYNEN K M. Human dis-

turbance of karst environments[M]. Dordrecht:Springer,2011:379-397. DOI:10.1007/978-94-007-1207-2_17.

[4] LIN D G,YU H,LIAN F,et al. Quantifying the hazardous impacts of human-induced land degradation on terrestrial ecosystems:A case study of karst areas of south China[J]. Environment Earth Science,2016(75):1127. DOI:10.1007/s12665-016-5903-z.

[5] BONACCI O. Karst hydrogeology/hydrology of dinaric chain and isles[J]. Environment Earth Science,2015,74:37-55. DOI:10.1007/s12665-014-3677-8.

[6] AKDIM B. Karst landscape and hydrology in Morocco: research trends and perspectives [J]. Environment Earth Science,2015(74):251-265. DOI:10.1007/s12665-015-4254-5.

[7] 王开然,郭芳,姜光辉,等. ^{15}N 和 ^{18}O 在桂林岩溶水氮污染源示踪中的应用[J].中国环境科学,2014,34(9):2223-2230. DOI:10.3969/j.issn.1000-6923.2014.09.009.

[8] 何愿,张颖,朱明.桂江流域地下水污染途径及防控措施研究[J].中国岩溶,2015,34. DOI:10.11932/karst20150412.

[9] PAVLOVSKIY I,SELLE B. Integrating hydrogeochemical, hydrogeological, and environmental tracer data to understand groundwater flow for a karstified aquifer system[J]. Groundwater,2015,53(S1):156-165. DOI:10.1007/978-3-642-24076-8_31.

[10] MACHIWAL D,JHA M K. Identifying sources of groundwater contamination in hard-rock aquifer system using multivariate statistical analyses and GIS-based geostatistical modeling techniques[J]. Journal of Hydrology,2015(4):80-110. DOI:https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2014.11.005.

[11] HUANG G X,SUN J C,ZHANG Y,et al. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area,South China[J]. Science of the Total Environment,2013(463/464):209-221. DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.05.078.

[12] ZHU X Y,LIU J L,QIAN X X. The influence of Zihe stream on the groundwater resources of the Dawu well field and on the discharge at the Heiwang iron mine,Zibo city area, Shandong province, China[J]. Hydrogeology Journal,1999,7:477-482. DOI:10.1007/s100400050220.

[13] 韩巍,李国敏,黎明,等.大武水源地岩溶地下水开采动态数值模拟分析[J].中国岩溶,2008,27(2):182-188. DOI:10.3969/j.issn.1001-4810.2008.02.014.

[14] 刘松霖.淄博市大武水源地地下水水质演化规律分析

- 及污染趋势预测[D]. 北京:中国地质大学,2013:16-53.
- [15] 尚宇宁. 淄博市大武水源地岩溶水水位多年动态变化分析研究[J]. 山东国土资源,2013,29(9):44-47. DOI:10.3969/j.issn.1672-6979.2013.09.010.
- [16] 李沫蕊,王韦舒,任姝娟,等. 运用改进综合评分法筛选典型污染物的研究:以大武水源地地下水典型污染物筛选为例[J]. 环境污染与防治,2014,36(11):72-77. DOI:10.3969/j.issn.1001-3865.2014.11.014.
- [17] 刘姝媛. 大武地下水水源地污染风险动态评价研究[D]. 北京:北京师范大学,2016.
- [18] GUO Y L,ZHAI Y Z,WU Q, et al. Proposed APLIE method for groundwater vulnerability assessment in karst-phreatic aquifer, Shandong province, China: A case study[J]. Environmental Earth Sciences,2016,75(2):1-14. DOI:10.1007/s12665-015-4903-8.
- [19] 吴庆,郭永丽,翟远征,等. 大武水源地地下水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 动态变化特征及其影响因素分析[J]. 水文,2017,37(6):68-73. DOI:10.3969/j.issn.1000-0852.2017.06.012.
- [20] 郭永丽,吴庆,翟远征,等. 某水源地地下水中石油类有机污染特征[J]. 人民黄河,2018,40(10):61-65,81. DOI:10.3969/j.issn.1000-1379.2018.10.013.
- [21] GUO Y L,WU Q,LI C S, et al. Application of the risk-based early warning method in a fracture-karst water source, north China[J]. Water Environment Research,2018,90(3):206-219. DOI:10.2175/106143017X15131012152771.
- [22] 任增平,李广贺. 淄博市大武水源地岩溶地下水的评价及开发利用规划[J]. 地下水,2000,22(4):173-177. DOI:CNKI:SUN:DXSU.0.2000-04-010.
- [23] SQUILLACE P J,MORAN M J. Factors associated with sources, transport, and fate of volatile organic compounds and their mixtures in aquifers of the United States [J]. Environmental Science & Technology,2007,41(7):2123-2130. DOI:10.1021/es301839p.
- [24] 王珺瑜,王家乐,靳孟贵. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因[J]. 地球科学,2017,42. DOI:10.3799/dqkx.2017.070.
- [25] WANG Y X, GUO Q H, SU C L, et al. Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, Shentou, northern China [J]. Journal of Hydrology,2006,328(3/4):592-603. DOI:10.1016/j.jhydrol.2006.01.006.
- [26] 赵占锋,欧璐,秦大军,等. 济南岩溶水水化学特征及影响因素[J]. 中国农村水利水电,2012(7):32-37. DOI:1007-2284(2012)07-0031-07.
- [27] WANG J L, JIN M G, LU G P, et al. Investigation of discharge-area groundwaters for recharge source characterization on different scales: the case of Jinan in northern China [J]. Hydrogeology Journal,2016,24(7):1723-1737. DOI:https://doi.org/10.1007/s10040-016-1428-5.
- [28] 李静,王聪,梁杏,等. 持续蒸发与补给蒸发过程中水体咸化及同位素分馏的实验研究[J]. 地球化学,2015,44(6):556-563. DOI:10.19700/j.0379-1726.2015.06.004.
- [29] 刘斌,王庆兵. 济南炼油厂对地下水污染评价及防治对策分析[J]. 中国人口:资源与环境,2012,22(5):335-338. DOI:1002-2104(2012)05-0335-04.
- [30] APPELO C A J, POSTMA D. Geochemistry, groundwater and pollution [M]. Leiden: Balkema Publishers, 2005:649.
- [31] MARIĆ N, MARIĆ I, PAPIĆ P, et al. Natural attenuation of petroleum hydrocarbons: A study of biodegradation effects in groundwater (Vitanovac, Serbia) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190:89. DOI:10.1007/s10661-018-6462-4.
- [32] 向东进,李宏伟,刘小雅. 实用多元统计分析 [M]. 武汉:中国地质大学出版社,2005.
- [33] 蒋勇军,吴月霞, GROVES C, 等. 利用因子分析确定岩溶地下河系统水质的影响因素 [J]. 水文地质工程地质 2009, 36(4):1-7. DOI:10.3969/j.issn.1000-3665.2009.04.002.
- [34] 李玉中,贾小妨,徐春英,等. 山东省地下水硝酸盐溯源研究 [J]. 生态环境学报,2013,22(8):1401-1407. DOI:10.3969/j.issn.1674-5906.2013.08.021.
- [35] 王大纯,张人权,史毅虹,等. 水文地质学 [M]. 北京:地质出版社,1995.